

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12 **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
 14.06.89

51 Int. Cl.⁴: **C07D 333/38, C07D 333/44,
 C07D 409/06, C09B 29/06**

21 Anmeldenummer: **86102603.7**

22 Anmeldetag: **28.02.88**

54 **Thiophenderivate.**

30 Priorität: **02.03.85 DE 3507421**
02.10.85 DE 3535134

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 10.09.86 Patentblatt 86/37

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
 14.06.89 Patentblatt 89/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 150 034
DE-A- 2 304 201
DE-A- 2 513 337
DE-A- 2 553 621
FR-A- 2 190 883

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 104, Nr. 3, 20.
 Januar 1986, Seite 476, Nr. 19505f, Columbus, Ohio, US;
 & JP - A - 60 161 978 (MITSUI TOATSU CHEMICALS
 INC.) 23-08-1985
 "The Chemistry of Heterocyclic Compounds -
 Thiophene and its Derivates", Interscience Publ. 1952
 Z. Chem. 7, 188 (1967)
 Chem. Ber. 101, 1933 (1968)
 Chem. Ber. 98, 3571 (1965)

73 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Scheffczyk, Ernst, Dr., Dubliner Strasse 7,**
D-6700 Ludwigshafen(DE)
 Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr., Bensheimer Ring 9 a,**
D-6710 Frankenthal(DE)
 Erfinder: **Ellingsfeld, Heinz, Dr., Pierstrasse 9 a,**
D-6710 Frankenthal(DE)

56 Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)
Z. Chem. 2, 305, (1962)
D.E. Wolf, K. Folkers "The Preparation of Thiophenes
and Tetrahydrothiophenes", Org.
React. 6, 410-468 (1951)

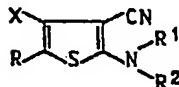
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
 Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
 nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 193 885 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

X Fluor, Chlor, Brom, SO_2Y , OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, OC_6H_{11} , OC_6H_5 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, SH, SCH_3 , SC_2H_5 , SC_3H_7 , SC_4H_7 , $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, SC_6H_{11} , SC_6H_5 oder $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$,

Y Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aalkyl, Aryl, Chlor oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Amino,

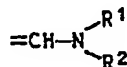
R Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Cl, Br, NO, NO_2 , SO_3H , CHO, CN, CH_3CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, CH_3SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ oder ein Rest der Formel $-\text{CH}=\text{T}$, wobei T der Rest einer methylenaktiven Verbindung oder eines Amins ist,

R_1 Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,

R_2 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

R_1 und R_2 zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus und

R_1 und R_2 zusammen ein Rest der Formel



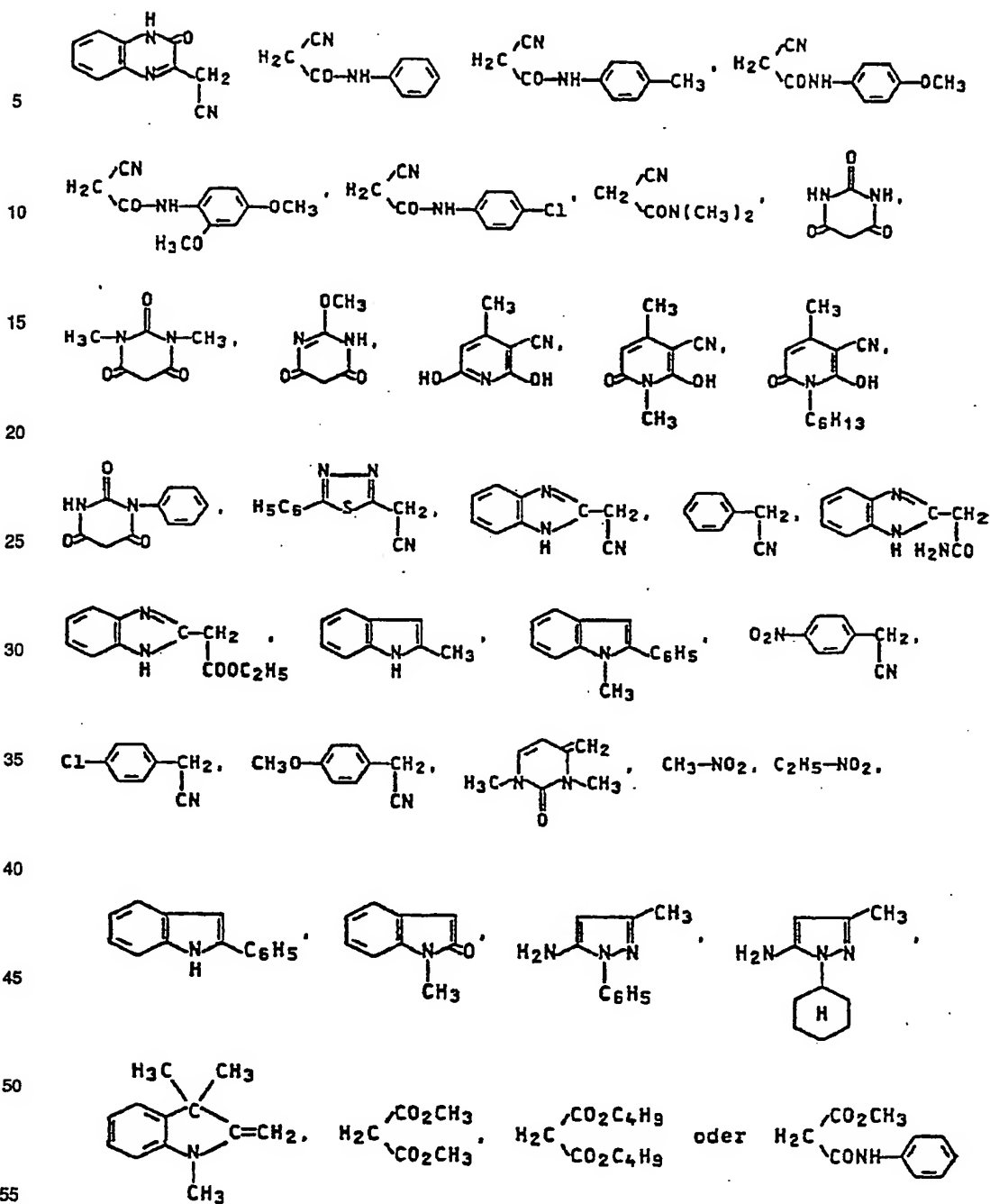
sind.

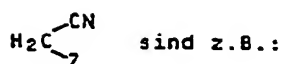
Reste Y sind beispielsweise CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_{13} , C_6H_{11} , C_8H_{17} , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, C_6H_5 , $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4$, Cl, OH, CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHC_2H_5 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, NHC_4H_9 , $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, NHC_6H_5 , NHC_6H_5 , $\text{NHC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ oder $\text{NCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

Methylenaktive Verbindungen der Formel H_2T sind beispielsweise Verbindungen der Formel

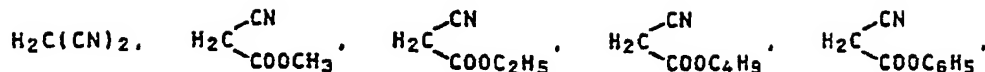


wobei Z Cyan, Nitro, Alkanoyl, Aroyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Carboxyl, Carbonester oder gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl ist, sowie die Verbindungen der Formeln:

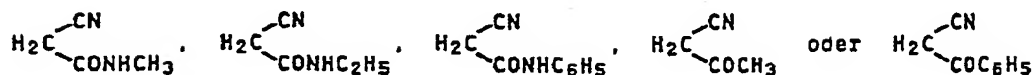




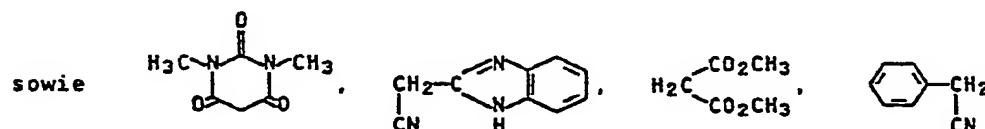
5



10



15



20



25

Aminreste T sind z.B. =N-C₆H₅, =N-C₆H₄CH₃ oder allgemein Reste der Schiff'schen Basen der Amine.

30

Als Alkylreste für R sind z.B. CH₃, C₂H₅, C₃H₇ oder C₄H₉ zu nennen.

Reste R¹ und R² sind neben Wasserstoff im Rahmen der allgemeinen Definition z.B. gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, C₁- bis C₄- Alkoxy, C₁- bis C₈-Alkanoyloxy, C₁- bis C₈-Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder TolyI substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl, C₃-bis C₅-Alkenyl oder C₅- bis C₇-Cycloalkyl.

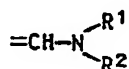
35

Im einzelnen seien beispielsweise genannt: CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₂H₄OH, CH₂CHOHCH₃, C₂H₄CN, C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅, C₂H₄OC₄H₉, C₂H₄OCOCH₃, C₂H₄OCOC₂H₅, C₂H₄OCOC₆H₅, C₂H₄COOCH₃, C₂H₄COOC₂H₅, C₂H₄COOC₄H₉, C₂H₄COOC₆H₅, C₂H₄COOC₈H₁₇, CH₂C₆H₅, C₂H₄C₆H₅, CH₂C₆H₄CH₃, C₂H₄C₆H₄CH₃, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Allyl oder Methallyl.

Zusammen mit dem Stickstoff sind R¹ und R² z.B. Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-Methylpiperazino.

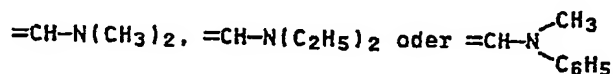
40

Reste der Formel



45

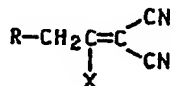
sind vorzugsweise



50

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I mit R = H oder C₁- bis C₄-Alkyl kann man Verbindungen der Formel II

55



mit Schwefel abgebenden Verbindungen umsetzen. In die Verbindung der Formel I mit R = H können durch elektrophile Substitution Reste R nach den üblichen Methoden eingeführt werden.

60

Weiterhin kann die Verbindung der Formel I mit R = H und X = OH auch dadurch hergestellt werden, daß man die Verbindung der Formel

ClCH₂COCl

mit Malodinitril umsetzt und anschließend mit einem Sulfid reagieren läßt.

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

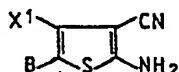
65

In der japanischen Offenlegungsschrift 84/42376 von Nippon Kayaku Co. ist angegeben, daß man

durch Umsetzung von Mercaptoessigestern mit Malodinitril Verbindungen der Formel I erhalten würde. Wie jedoch schon aus J. Org. Chem. **38**, 3616 (1973) sowie J. Heterocyclic Chem. **16**, 1541 (1979) hervorgeht, trifft das nicht zu, denn bei diesen Reaktionen entstehen ausschließlich Thiazolderivate.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich sowohl als Diazo- als auch als Kupplungskomponenten, sofern R = H ist.

Von besonderer Bedeutung als Diazokomponenten sind Verbindungen der Formel Ia



in der

X¹ Chlor, Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy oder -Alkylthio, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Phenoxy oder Phenylthio und

B Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Formyl, Acetyl, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Cyan sind.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in der X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Formyl sind.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in der

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Cyan sind.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in der

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Nitro sind.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in der

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Hydroxysulfonyl sind.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in der

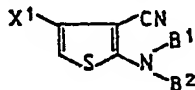
X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B ein Rest der Formel CH=T ist, wobei T



bedeutet und

Z Wasserstoff, Cyan, Carboxyl, Carbonester, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl ist.

Als Kupplungskomponenten sind besonders wertvoll Verbindungen der Formel Ib



in der

B¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-ethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl, Allyl, Benzyl, Phenylethyl oder Cyclohexyl und

B² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl,

C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-ethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl oder Allyl sind und

X¹ die für Formel Ia angegebene Bedeutung hat.

Aus der FR-A 2 190 883 sind Azofarbstoffe bekannt, die Diazokomponenten auf Thiophenbasis aufweisen. Bei denjenigen Farbstoffen, deren Diazokomponenten unter die obengenannte Formel I fallen, waren diese Thiophenderivate aber nicht herstellbar.

Die DE-A 2 553 621 sowie die DE-A 2 304 201 beschreiben jeweils 2-Aminothiophene, die in Ringposition 4 entweder unsubstituiert oder durch Methyl, Phenyl oder Nitrophenyl substituiert sind.

Schließlich sind aus der EP-A 150 034 solche 2-Aminothiophene bekannt, die denen der Formel I ähnlich sind, jedoch in Ringposition 4 anstelle einer Hydroxysulfonylgruppe einen Carboxylrest aufweisen. Es wurde nun aber gefunden, daß ein mittels dieser Diazokomponente hergestellter Azofarbstoff im Vergleich zu einem Azofarbstoff, der mittels erfindungsgemäßen Diazokomponente hergestellt wurde, anwendungstechnische Mängel zeigt.

BeispieleBeispiel 1

5



10

136 Teile 2-Cyan-3-ethoxycrotonsäurenitril werden in 200 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 32 Teilen Schwefelblüte versetzt. Nun gießt man 25 Teile Triethylamin zu. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch und der zunächst suspendierte Schwefel geht in Lösung. Bei Erreichen von 50°C wird mit einem Wasserbad gekühlt und die Temperatur auf 40–50°C gehalten. Nach 2 Stunden wird die klare Lösung mit 1000 Teilen Wasser versetzt, wobei das Reaktionsprodukt kristallin ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 142 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen in Form leicht braunstichiger Kristalle, die beim Lagern stark nachdunkeln. Eine aus Toluol umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 145–146°C und folgende Analysenwerte:

15

ber.: C 50,0 H 4,8 N 16,7 O 9,5 S 19,0

20

gef.: 50,0 4,9 16,8 9,8 18,9

IR- und NMR-Spektren stehen mit der Konstitution im Einklang.

Beispiel 2

25



30

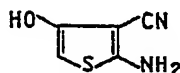
600 Teile Dimethylformamid, 40 Teile Triethylamin und 128 Teile Schwefelblüte werden bei Raumtemperatur gerührt. Nun gibt man anteilweise 544 Teile 2-Cyan-3-ethoxycrotonsäurenitril in dem Maße zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches sich ohne Heizung bei 40 - 45 °C hält. Nach beendeter Zugabe rührt man 4 Stunden nach und versetzt dann mit 4000 Teilen Wasser. Man stellt die Kristallsuspension durch Zugabe von Essigsäure neutral und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf.

35

Ausbeute: 623 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen, das sind 92,7 % der Theorie.

Beispiel 3

40



45

Zu einem siedenden Gemisch aus 168 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen und 500 Raumteilen Methanol wird eine Lösung von 20 Raumteilen conc. Salzsäure in 100 Raumteilen Wasser getropft. Man kocht noch 2 Stunden unter Rückfluß, verdünnt mit 400 Raumteilen Wasser und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 136 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxythiophen. Eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe schmilzt nicht bis 300 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

50

C₅H₄N₂OS (140)

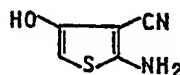
ber.: C 42,9 H 2,9 N 20,0 O 11,4 S 22,9

gef.: 43,0 3,0 19,7 11,8 22,5

Das Produkt ist laut IR-Spektrum identisch mit der nach Beispiel 4 hergestellten Verbindung.

Beispiel 4

55



60

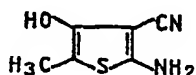
Zu einem Gemisch aus 178 Teilen Chloracetylchlorid, 104 Teilen Malonsäure dinitril und 900 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 350 Teile Triethylamin getropft. Man rührt die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur, gibt sie dann in eine Mischung aus 294,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Ammoniumsulfidlösung, 1000 Teilen Eis und 1000 Teilen Wasser und rührt das Reaktionsgemisch noch 3 h bei Raumtemperatur.

65

peratur. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 137 Teile (62 % d. Th.) 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen.

Schmp.: > 300 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3260, 3061 (NH₂), 2219 (C≡N), 1668, 1641 cm⁻¹ (C=O).

5 Beispiel 5



10

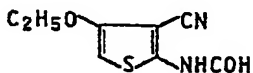
194 Teile Triethylorthopropionat und 66 Teile Malodinitril werden am absteigenden Kühler 1 h bei 100 °C gerührt. Zum Entfernen flüchtiger Bestandteile wird 30 Minuten lang Vakuum angelegt und dann erkalten gelassen. Man nimmt in 150 Raumteilen Dimethylformamid auf und gibt 32 Teile Schwefelblüte zu. Nun werden 100 Raumteile Triethylamin zugetropft, die Temperatur wird durch Kühlen bei < 60 °C gehalten. Man rührt noch 2 h bei 50 °C nach, setzt 500 Teile Wasser und 150 Teile conc. Salzsäure zu und kocht 1 h. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 131 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-5-methylthiophen. Die Verbindung ist alkalilöslich, eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 275 - 276 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

20 C₈H₈N₂OS (154)

ber.: C 46,8 H 3,9 N 18,2 O 10,4 S 20,8

gef.: 47,0 4,2 17,9 10,3 20,5

25 Beispiel 6

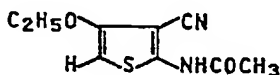


30

Zu 500 Teilen Acetanhydrid werden bei Raumtemperatur 200 Teile Ameisensäure getropft und nach 2 Stunden 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen eingetragen. Man rührt 4 h bei 50 °C und läßt dann 1000 Teile Wasser in der Wärme zulaufen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 174 Teile 2-Formylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen von Schmelzpunkt 191 - 192 °C (aus Pentanol).

35

Beispiel 7



40

100 Teile wasserfreies Natriumacetat werden in 400 Raumteile Acetanhydrid eingetragen. Dazu gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen und kocht 4 h unter Rückfluß. Dann tropft man in der Wärme 800 Teile Wasser zu, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 194 Teile 2-Acetyl-3-cyan-4-ethoxythiophen vom Schmelzpunkt 242 - 243 °C (aus Essigsäure).

45

C₉H₁₀N₂O₂S (210)

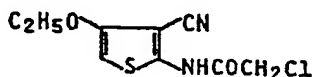
ber.: C 51,4 H 4,8 N 13,3 O 15,2 S 15,3

gef.: 51,2 4,7 13,3 15,5 15,2

Analog wurde 2-Propionylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen hergestellt, Schmelzpunkt 223 - 224 °C (aus Pentanol).

50

55 Beispiel 8



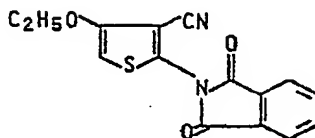
60

168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen werden in 500 Raumteilen Dimethylformamid gelöst. Dazu gibt man 101 Teile Triethylamin und tropft bei 50 °C 130 Teile Monochloracetylchlorid zu. Man rührt 4 h bei 50 °C nach und trägt dann das Reaktionsgemisch auf 2000 Teile Wasser aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 240 Teile 2-(2-Chloracetyl)-3-cyan-4-ethoxythiophen.

65

Eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe schmilzt bei 243 - 244 °C und hat einen Chlorgehalt von 14,1 % (ber. 14,5 %).

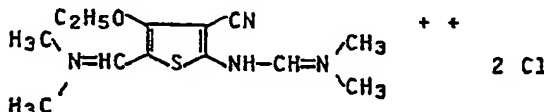
Beispiel 9



In 1000 Teilen Essigsäure werden 90 Teile wasserfreies Natriumacetat und 160 Teile Phthalsäureanhydrid gelöst. Dazu gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen und kocht 6 h unter Rückfluß. Man verdünnt mit 500 Teilen Wasser, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 203 Teile 2-Phthaloylimino-3-cyan-4-ethoxythiophen mit einem Schmelzpunkt von 173 - 174 °C (aus Essigsäure).

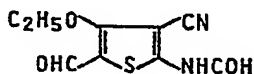
Beispiel 10

Zu einer Lösung von 200 Teilen Dimethylformamid in 2000 Raumteilen Toluol werden unter Köhlen bei 10 - 20 °C 350 Teile Phosphoroxitrichlorid zugetropft. Dann trägt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen ein und rührt 8 Stunden bei 40 °C. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum bei 30 °C getrocknet. Man erhält 271 Teile einer Verbindung der Konstitution



mit einem Cl-Gehalt von 19,9 % (ber. 20,2 %), Schmelzpunkt 159 - 160 °C.

Beispiel 11

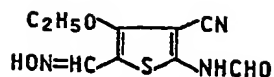


In ein Gemisch aus 1500 Raumteilen Chloroform und 250 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 400 Teile Phosphoroxitrichlorid eingetropft. Dann gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen zu und kocht 4 h unter Rückfluß. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab. Man verdünnt mit 500 Raumteilen Ethylacetat, saugt ab und wäscht die Kristalle mit Ethylacetat nach. Der Kristallkuchen wird in 2000 Teile Eiswasser eingetragen und unter Rühren mit Natronlauge auf pH = 8 gestellt. Nach 4 Stunden wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 176 Teile 2-Formylamino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 230 - 231 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

$C_8H_8N_2O_3S$ (224)
ber.: C 48,2 H 3,6 N 12,5 O 21,4 S 14,3
gef.: C 48,3 H 3,9 N 12,7 O 21,1 S 14,5

Beispiel 12

In 2000 Raumteile Methanol werden 224 Teile 1-Formylamino-2-cyan-3-ethoxy-4-formylthiophen und 120 Teile Hydroxylammoniumchlorid eingetragen und bei Raumtemperatur gerührt. Dazu gießt man eine Lösung von 80 Teilen Natriumacetat in 300 Teilen Wasser und kocht 6 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 1000 Teilen Wasser und saugt ab. Man erhält nach dem Trocknen 232 Teile einer Verbindung der Konstitution



5 in Form farbloser Kristalle. Ein aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 255 - 256 °C und zeigt die folgenden Analysenwerte:

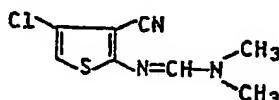
$C_9H_9N_3O_3S$ (239)

ber.: C 45,2 H 3,8 N 17,6 O 20,1 S 13,4

gef.: C 45,2 H 3,7 N 17,4 O 20,1 S 13,3

10

Beispiel 13



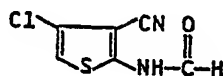
15

20 Zu 600 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 87,2 Teile Phosphoroxitrichlorid getropft. Man rührt das Gemisch 0,5 h bei 5 - 10°C, gibt dann 66,5 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen zu und erhitzt die Lösung 1 h auf 70 °C. Anschließend trägt man das Reaktionsgemisch in 2000 Teile Eiswasser ein, filtriert ab und versetzt das Filtrat unter Rühren mit 350 Teilen Natriumacetat. Das danach ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 69,8 Teile (69 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamidin.

25

Schmp.: 67 °C (aus Toluol/Hexan), IR, (KBr): 3090 (CH), 2222 (C=N), 1636 cm^{-1} (C=N).

Beispiel 14



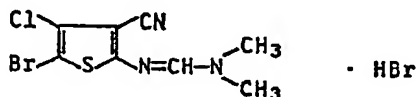
30

35 4,5 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamidin werden in einer Mischung aus 20 Teilen Ameisensäure und 20 Teilen Wasser 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3 Teile (77 % d. Th.) N-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamid.

40

Schmp.: 241 °C, IR (KBr): 2222 (C=N), 1678, 1646 cm^{-1} (C=O).

Beispiel 15



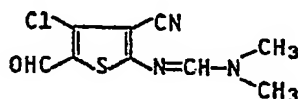
45

50 10,7 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamidin werden in 100 Teilen Eisessig gelöst, dann tropft man zu der Lösung 8 Teile Brom und erhitzt das Gemisch anschließend 3 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Eisessig, dann mit wässriger Natriumbisulfidlösung und dann mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 13,4 Teile (72 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(5-brom-4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamidin-hydrobromid.

55

Zers.-P.: 223 °C, IR (KBr): 2220 (C=N), 1692, 1633 cm^{-1} (C=N).

Beispiel 16



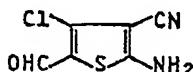
60

65 Zu 700 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 191 Teile Phosphoroxitrichlorid getropft, die

Mischung wird noch 0,5 h bei 5 - 10 °C gerührt, dann werden 70 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen eingetragen. Man rührt die Lösung noch 1 h bei 70 °C und gibt sie dann in 2000 Teile Wasser. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 116 Teile (96 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 186 °C (aus Toluol), IR (KBr): 2220 (C≡N), 1657, 1623 cm⁻¹ (C=O, C=N).

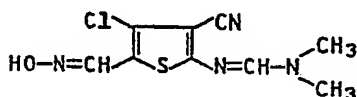
Beispiel 17



48,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin werden in einer Mischung aus 200 Teilen Ameisensäure und 200 Teilen Wasser 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 33,5 Teile (90 % d. Th.) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formyl-thiophen.

Zers.-P.: 270 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3377, 3298, 3156 (NH₂), 2216 (C≡N), 1623 cm⁻¹ (C=O).

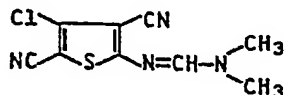
Beispiel 18



Man erhitzt eine Mischung aus 9,7 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin, 2,8 Teilen Hydroxylamin-hydrochlorid, 3,3 Teilen Natriumacetat und 50 Teilen Dimethylformamid unter Rühren 3 h auf 50 °C. Anschließend gibt man die Lösung in 200 Teile Wasser, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Man erhält 8,5 Teile (83 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-(N-hydroxy-formimidyl)-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 199 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 2220 (C≡N), 1639 cm⁻¹ (C=N).

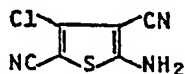
Beispiel 19



Zu 70 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 4,6 Teile Phosphoroxitrichlorid gegeben, anschließend rührt man die Mischung noch 0,5 h bei 5 - 10 °C und trägt dann 7,7 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-(N-hydroxy-formimidyl)-thienyl-2)-formamidin ein. Die Lösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann in 200 Teile Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,1 Teile (85 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3,5-dicyan-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 226 °C (aus Eisessig), IR, (KBr): 2235, 2225 (C≡N), 1628 cm⁻¹ (C=N).

Beispiel 20

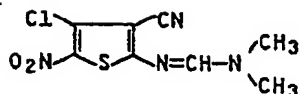


Eine Mischung aus 5,4 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chloro-3,5-dicyan-thienyl-2)-formamidin, 40 Teilen Ethanol und 4,5 Teilen konz. Salzsäure wird 2 h zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat in 100 Teile Wasser gegeben. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Niederschlags wird dieser mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,8 g (92 % d. Th.) 2-Amino-4-chlor-3,5-dicyan-thiophen.

Schmp.: 259 °C (aus Eisessig), IR, (KBr): 3435, 3334, 3206, (NH₂), 2210 cm⁻¹ (C≡N).

Beispiel 21

5



10

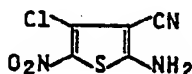
21,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin werden unter Eiskühlung in 100 Teile 100 %ige Salpetersäure eingetragen. Man läßt die Mischung 1 h bei Raumtemperatur rühren, fällt sie dann auf Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Nach dem Trocknen erhält man 18,8 Teile (73 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin.

Zers.-P.: 254 °C (aus Eisessig)

15

Beispiel 22

20



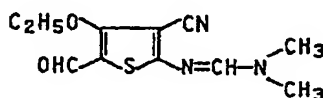
25

Eine Mischung aus 5,2 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin, 50 Teilen Ethanol und 5 Teilen konz. Salzsäure wird 3 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,2 Teile (79 % d. Theorie) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-nitro-thiophen.

Zers.-P.: 227 °C (aus o-Dichlorbenzol)

Beispiel 23

30



35

In 700 Teile Dimethylformanid wurden unter Eiskühlung 200 Teile Phosphoroxirichlorid getropft. Danach ließ man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen (Bsp.1) einlaufen und rührte 4 Stunden bei 40 °C nach. Nun wurden 100 Teile Methanol zugetropft und 200 Teile wasserfreies Natriumacetat eingetragen. Danach verrührte man das Reaktionsgemisch mit 100 Teilen Eis und tropfte 300 Teile 50 %ige Natriumhydroxidlösung zu. Man rührte über Nacht, saugte ab und wusch mit Wasser. Nach dem Trocknen erhielt man 181 Teile der Verbindung der angegebenen Konstitution mit einem Schmelzpunkt von 132 - 133 °C.

40

Analyse:

$C_{11}H_{13}N_3O_2S$ (251)

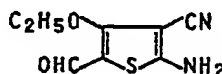
ber.: C 52,6 H 5,2 N 16,7 O 12,8 S 12,8

gef.: C 52,7 H 5,3 N 16,7 O 12,9 S 12,5

45

Beispiel 24

50



168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen (Bsp. 1) werden in 500 Teilen Dimethylformanid gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 200 Teile Phosphoroxirichlorid. Die Reaktion ist exotherm, die Zutropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 50 ° nicht übersteigt. Man läßt 4 Stunden bei 50 ° nachrühren, setzt 50 Teile Eis zu und rührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese Lösung läßt man in 2000 Teile 12,5 %ige Natriumhydroxidlösung einlaufen und hält die Temperatur bei 20 bis 30°C. Nach achtstündige Rühren bei Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 185 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 245 - 246 ° und zeigt folgende Analysenwerte:

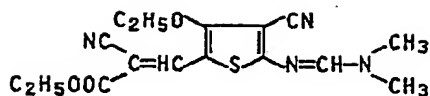
60

$C_8H_9N_2O_2S$ (196)

ber.: C 49,0 H 4,1 N 14,3 O 16,3 S 16,3

gef.: C 49,2 H 4,2 N 14,3 O 16,6 S 15,9

65

Beispiel 25

168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen (Bsp. 1) werden in 750 Teilen Dimethylformamid gelöst und unter Kühlen bei 20 - 30 ° mit 200 Teilen Phosphoroxitrichlorid versetzt. Nach 8 stündigem Rühren tropft man ein Gemisch von 120 Teilen Cyanessigsäureethylester und 250 Teilen absolutem Ethanol zu und setzt danach 400 Teile wasserfreies Natriumacetat zu. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und verdünnt dann mit 1500 Teilen Wasser. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 294 Teile der Verbindung obiger Formel in form brauner Kristalle. Eine aus Ethanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 153 - 154 ° und zeigt folgende Analysenwerte:

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (346)

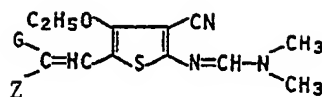
ber.: C 55,4 H 5,2 N 16,2 O 13,9 S 9,4

gef.: C 55,1 H 5,2 N 16,1 O 14,0 S 9,4

Ersetzt man den Cyanessigsäureethylester durch äquivalente Mengen der Methylenverbindungen

$\begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Z} \end{array}$
, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise die folgenden Verbindungen:

5

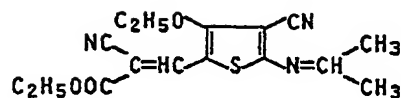


	G	Z		Fp
10	-CN	-CN	braune Kristalle	221-222° (Dimethylformanid)
	-CN	-COOCH ₂ H ₉	gelbbraune Kristalle	126-127° (Toluol)
15	-CN		orangerote Kristalle	> 350° (Dimethylformanid)
20				
25			gelbbraune Kristalle	293-294° (Dimethylformanid)
30			rotviolette Kristalle	275-276° (Dimethylformanid)
35			orangerot in Wasser löslich	> 350°
40				

45

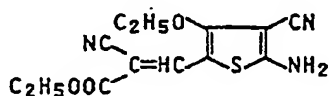
Beispiel 26

50



55

In 1500 Teile wasserfreies Ethanol werden 115 Teile Cyanessigsäureethylester und 251 Teile der nach Bsp.23 erhaltenen Verbindung eingetragen, dann wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und bei 50 °C getrocknet. Man erhält 278 Teile braune Kristalle, die Verbindung ist mit der nach Bsp. 25 erhaltenen identisch.

Beispiel 27

60

65

In ein Gemisch aus 500 Teilen N-Methylpyrroliden, 500 Teilen Wasser und 200 Teilen conc. Salzsäure werden 346 Teile der nach Bsp. 26 erhaltenen Verbindung eingetragen und dann wird 4 Stunden bei 100°C gerührt. Danach gibt man weitere 500 Teile Wasser zu, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 284 Teile einer gelben Verbindung;

Schmelzpunkt 222 - 223° (aus Essigsäure).

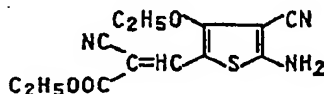
Analyse:

$C_{13}H_{13}N_3O_3S$ (291)

ber.: C 53,6 H 4,5 N 14,4 O 16,5 S 11,0

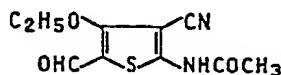
gef.: C 54,0 H 4,8 N 14,0 O 16,5 S 10,7

Beispiel 28



196 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen (Bsp. 24) und 125 Teile Cyanessigsäureethylester werden in 800 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 20 Teilen einer gesättigten wässrigen Natriumacetatlösung versetzt. Man rührt 12 Stunden bei 25 ° und verdünnt dann mit 2000 Teilen Wasser. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 259 Teile der Verbindung, die nach IR-Spektren mit der nach Bsp. 27 hergestellten Verbindung identisch ist.

Beispiel 29



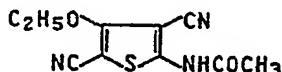
In 1000 Teile Dimethylformamid werden 210 Teile 2-Acetylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen (Bsp. 7) eingetragen. Dazu läßt man innerhalb von 4 Stunden 200 Teile Phosphoroxitrochlorid tropfen. Nach 4 stündigem Nachrühren bei 60 ° bringt man den entstandenen Kristallbrei durch Zugabe von 600 Teilen Eis in Lösung. Diese Lösung wird in 2000 Teile 12,5 %ige Natriumhydroxidlösung eingerührt und nach 6 Stunden mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 201 Teile 2-Acetylamino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Dimethylformamid umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 276-277 ° und folgende Analysenwerte:

$C_{10}H_{10}N_2O_3S$ (238)

ber.: C 50,4 H 4,2 N 11,8 O 20,1 S 13,5

gef.: C 50,5 H 4,3 N 11,9 O 20,4 S 13,2

Beispiel 30

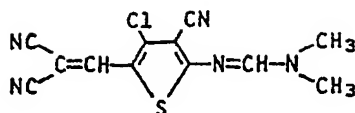


Ein Gemisch von 1000 Teilen Dimethylformamid, 1000 Teilen Wasser, 100 Teile Hydroxylammoniumchlorid, 100 Teilen Natriumacetat und 238 Teilen der nach Bsp. 29 erhaltenen Verbindung wird 6 Stunden bei 100 ° gerührt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit weiteren 1000 Teilen Wasser, saugt ab und trocknet bei 100 °. Das getrocknete Produkt wird in 900 Teilen Acetanhydrid 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Acetanhydrid dann durch Zutropfen von 60 Teilen Wasser zersetzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 188 Teile 2-Acetylamino-3,5-dicyan-4-ethoxythiophen in Form graustichiger Kristalle. Eine aus Dimethylformamid umkristallisierte Probe hat einen Schmelzpunkt von 267-268 °C und folgende Analyse:

$C_{10}H_8N_4O_2S$ (235)

ger.: C 51,1 H 3,8 N 17,9 O 13,6 S 13,6

gef.: C 51,0 H 3,7 N 17,6 O 14,0 S 13,4

Beispiel 31

54,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formylthienyl-2-)-formamidin, 14,9 Teile Malonsäuredinitril, 1 Teil β -Alanin und 200 Teile Dimethylformamid werden 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. saugt man das ausgefallene orangefarbene Produkt ab, wäscht es mit Dimethylformamid und dann mit Wasser und trocknet es. Man erhält 50 Teile (77% d.Th.) einer goldgelben Verbindung der obigen Konstitution.

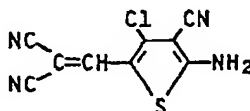
Schmp: 257 °C (aus DMF), IR (KBr): 2230, 2218 (C=N), 1625, 1569 cm^{-1} (C=C, C=N).

λ_{max} (CH₂Cl₂): 458 nm, ϵ : 40 800

C₁₂H₈ClN₅S (289,5)

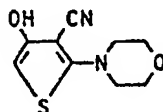
ber.: C 49,7 H 2,8 Cl 12,3 N 24,2 S 11,1

gef.: C 49,6 H 2,7 Cl 12,4 N 24,2 S 11,0

Beispiel 32

56 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen, 19,8 Teile Malonsäuredinitril, 1 Teil β -Alanin und 200 Teile Dimethylformamid werden 3 h auf 100 °C erhitzt, anschließend gibt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 65,3 Teile (93 % d. Th.) der obigen Verbindung.

Schmp: > 300 °C

Beispiel 33

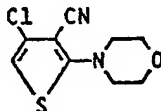
Man legt 26 Teile Chloracetylchlorid und 39, 1 Teile Cyanessigsäurethiomorpholid in 140 Teilen Dimethylformamid vor und tropft unter Eiskühlung 46,5 Teile Triethylamin zu. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur fällt man die Lösung auf Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 30 Teile (62 % d. Th.) 3-Cyan-4-hydroxy-2-morpholinothiophen.

Schmp: 191 °C (Aus Eisessig), IR (KBr): 2204 (C=N), 1649 (C=O), 1562 cm^{-1} (C=C).

C₉H₁₀N₂O₂S (210)

Ber.: C 51,4 H 4,8 N 13,3 O 15,2 S 15,3

Gef.: C 51,6 H 4,9 N 13,3 O 15,3 S 15,1

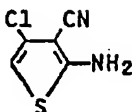
Beispiel 34

Zu einer Mischung aus 10,5 Teilen 3-Cyan-4-hydroxy-2-morpholinothiophen, 5,1 Teilen Triethylamin und 50 Teilen Tetrahydrofuran tropft man 77 Teile Phosphoroxitrichlorid und erhitzt anschließend 1 h zum Sieden. Dann fällt man den Ansatz auf Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 9,7 Teile (85 % d.Th.) 4-Chlor-3-cyan-2-morpholinothiophen.

Schmp: 128 °C (aus iso-Propanol), IR, (KBr): 3109 (CH), 2212 cm^{-1} (C=N).

C₉H₈ClN₂S (228,5)

Ber.: C 47,3 H 4,0 Cl 15,5 N 12,3 O 07,0 S 14,0
 Gef.: C 47,0 H 4,0 Cl 15,3 N 12,0 O 7,4 S 13,9

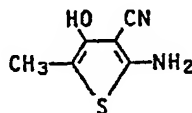
Beispiel 35

Zu einer Mischung aus 14 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-hydroxithiophen, 7,9 Teilen Pyridin und 70 Teilen Tetrahydrofuran gibt man 15,3 Teile Phosphoroxitrichlorid und erhitzt anschließend 1 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen gibt man den Ansatz auf Wasser, läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 9,4 Teile (60 % d.Th) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-thiophen.

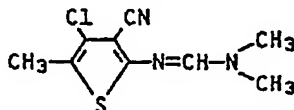
Schmp: 230 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3418, 3329, 3210, (NH₂), 3118 (CH), 2215 (C≡N), 1627 cm⁻¹ C₅H₃ClN₂S (158,5)

Ber.: C 37,9 H 1,9 Cl 22,4 N 17,7 S 20,2

Gef.: C 37,9 H 1,8 Cl 22,1 N 17,2 S 20,8

Beispiel 36

Die Herstellung der Verbindung erfolgt wie in Beispiel 4 beschrieben, anstelle von Chloracetylchlorid wird α-Chloropropionylchlorid eingesetzt. Man erhält in 50 %iger Ausbeute das 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-5-methyl-thiophen, das laut Schmelzpunkt und IR-Spektren mit der nach Beispiel 3 hergestellten Verbindung identisch ist.

Beispiel 37

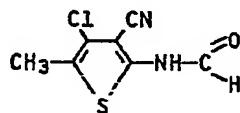
Wie in Beispiel 16 beschrieben, erhält man aus 15 Teilen Phosphoroxitrichlorid, 100 Teilen Dimethylformamid und 12,3 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-5-methyl-thiophen 14 Teile (77 % d.Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-methylthienyl-2-)-formamidin.

Schmp: 84 °C, IR (KBr): 2216 (C≡N), 1622 cm⁻¹ (C=N)

C₉H₁₀ClN₂S (227,5)

Ber.: C 47,5 H 4,4 Cl 15,6 N 18,5 S 14,1

Gef.: C 47,5 H 4,4 Cl 15,7 N 18,4 S 14,0

Beispiel 38

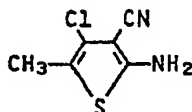
6,8 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-methylthienyl-2)-formamidin, 30 Teile Ameisensäure und 30 Teile Wasser werden 1 h zum Sieden erhitzt, das ausgefallene Produkt wird kalt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 5,6 Teile (93 % d.Th) N-(4-chlor-3-cyan-5-methylthienyl-2)-formamid.

Schmp: 258 °C, IR (KBr): 3170 (NH), 2224 (C≡N), 1685, 1644, 1580 cm⁻¹ (C=O)

C₇H₅ClN₂OS (200,5)

Ber.: C 41,9 H 2,5 Cl 17,7 N 14,0 O 8,0 S 16,0
 Gef.: C 42,0 H 2,6 Cl 17,8 N 13,9 O 8,4 S 15,8

Beispiel 39



Eine Mischung aus 6,1 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-methyl-thienyl-2)-formamidin, 50 Teilen Ethanol und 2 Teilen konz. Salzsäure wird 1 h zum Sieden erhitzt. Anschließend gibt man das Gemisch in eine verdünnte wässrige Natriumacetatlösung, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Man erhält 4 Teile (86 % d.Th) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-methyl-thiophen.

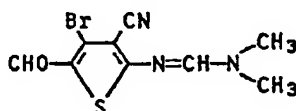
Schmp: 158 °C, IR (KBr): 3420, 3323 (-NH₂), 2214, cm⁻¹ (C≡N).

C₆H₅ClNS (172,5)

Ber.: C 41,7 H 2,9 Cl 20,5 N 16,2 S 18,6

Gef.: C 42,0 H 3,1 Cl 20,0 N 16,4 S 18,0

Beispiel 40



Zu 700 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 400 Teile Phosphoroxitribromid gegeben, die Mischung wird noch 0,5 h bei 5 - 10 °C gerührt, dann werden 78 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxi-thiophen eingetragen. Man rührt die Lösung 1 h bei 70 °C nach und gibt sie dann in 2000 Teile Eiswasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 94 Teile (59 % d.Th) N,N-Dimethyl-N'-(4-brom-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin.

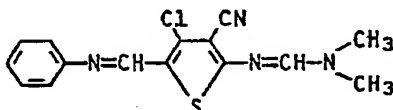
Schmp: 220 °C (aus Eisessig), IR, (KBr): 2222 (C≡N), 1620 cm⁻¹ (C=O):

C₉H₈BrN₃OS (286)

Ber.: C 37,8 H 2,8 Br 27,9 N 14,7 O 5,6 S 11,2

Gef.: C 37,9 H 3,3 Br 27,5 N 14,6 O 6,0 S 11,1

Beispiel 41



Eine Mischung aus 12,1 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin, 9,3 Teilen Anilin und 100 Teilen Methylglykol wird 1 h zum Sieden erhitzt. Dann wird der Niederschlag kalt abgesaugt, mit Methylglykol und anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet.

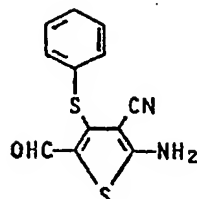
Ausbeute: 11,9 Teile (75 % d.Th) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-phenyl-iminomethyl-thienyl-2)-formamidin.

Schmp: 174 °C (aus Methylglykol), IR (KBr): 2220 (C≡N), 1634 cm⁻¹ (C=N)

C₁₅H₁₃ClN₄S (316,5)

Ber.: C 56,9 H 4,1 Cl 11,2 N 17,7 S 10,1

Gef.: C 56,8 H 4,1 Cl 11,2 N 17,4 S 10,0

Beispiel 42

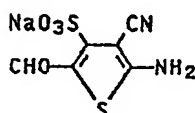
Zu einer Lösung aus 11 Teilen Thiophenol, 5,4 Teilen einer 30 %igen methanolischen Natriummethylatlösung und 100 Teilen Methanol gibt man 18,7 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen. Die Mischung wird 0,5 h zum Sieden erhitzt, dann läßt man abkühlen, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht es mit Methanol und dann mit Wasser und trocknet es. Man erhält 21 Teile (81 % d.Th) 2-Amino-3-cyan-5-formyl-4-phenylthio-thiophen.

Schmp: 230 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3360, 3292, 3142 (NH₂), 2220 (C≡N), 1643, 1621, 1588 cm⁻¹ (C=O, C=C).

C₁₂H₈N₂OS₂ (260)

Ber.: C 55,4 H 3,1 N 10,8 O 6,2 S 24,6

Gef.: C 55,3 H 3,2 N 10,7 O 6,6 S 24,0

Beispiel 43

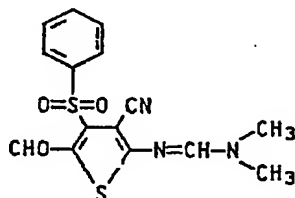
Man erhitzt 93,3 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen, 126 Teile Natriumsulfit und 300 Teile Wasser 2 h zum Sieden, gibt dann unter Eiskühlung 200 Teile konz. Salzsäure zu und läßt die Mischung über Nacht stehen. Dann saugt man ab, wäscht den Rückstand mit wenig Eiswasser und trocknet ihn. Man erhält 85 Teile (67 %d. Th) Natrium-(2-amino-3-cyan-5-formylthienyl-4)-sulfonat.

Schmp: > 300 °C, IR (KBr): 3385, 3303, 3191 (NH₂), 2233 (C≡N), 1608 cm⁻¹ (C=O)

C₆H₃N₂NaO₄S (254)

Ber.: C 28,4 H 1,2 N 11,0 Na 9,1 O 25,2 S 25,2

Gef.: C 28,3 H 1,2 N 10,9 Na 8,7 O 25,7 S 24,7

Beispiel 44

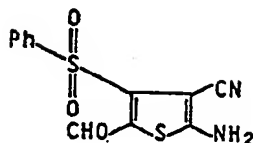
Eine Mischung aus 12,1 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formylthienyl-2)-formamidin, 8,8 Teilen Natriumphenylosulfonat und 70 Teilen Methylglykol wird 1 h zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird dann kalt abgesaugt, mit Methylglykol und dann Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,7 Teile, N,N-Dimethyl-N-(3-cyan-5-formyl-4-phenylsulfonylthienyl-2)-formamidin.

Schmp: 262 °C, IR (KBr): 2225 (C≡N), 1649, 1622 cm⁻¹ (C=N, C=O).

C₁₅H₁₃N₃O₃S (347)

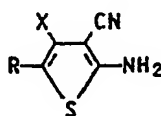
Ber.: C 51,9 H 3,8 N 12,1 O 13,8 S 18,5

Gef.: C 52,0 H 3,9 N 12,1 O 14,0 S 18,6

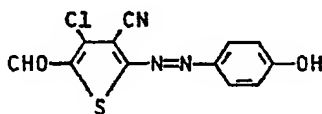
Beispiel 45

Zu einer Mischung aus 93,3 g 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen in 500 Teilen Methylglykol wird eine Lösung von 82 Teilen Natriumphenylsulfonat in 500 Teilen Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch 6h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Lösung heiß filtriert und das Filtrat über Nacht stehen gelassen. Das ausgefallene Produkt wird dann abgesaugt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 121 Teile (83 % d.Th.) 2-Amino-3-cyan-5-formyl-4-phenylsulfonylthiophen.

Zers.-P.: 230°C (aus. Eisessig), JR (KB.): 3316, 3217 (NH₂), 2220 (CN), 1648, 1626, 1609 cm⁻¹.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel

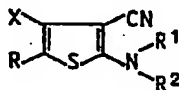


eignen sich als Diazokomponenten und können beispielsweise in Eisessig/Propionsäuremischungen oder in Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert und anschließend mit Kupplungskomponenten umgesetzt werden.

Beispiel 46

9,3 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen werden bei maximal 20 °C in 60 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst, dann werden zu dieser Lösung bei 0 - 5 °C 16,6 Teile Nitrosylschwefelsäure (11,5 % N₂O₃) getropft. Man rührt noch 4 h bei 0 - 5 °C und läßt die so erhaltene Diazoniumsalzlösung bei 0 °C in eine Mischung aus 4,7 Teilen Phenol, 3 Teilen Natriumhydroxid, 0,5 Teilen Amidosulfonsäure, 200 Teilen Wasser und 400 Teilen Eis langsam einlaufen. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 12,2 Teile (84 % d.Th) des gelben Farbstoffs der obigen Formel.

$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 438 nm, ϵ : 24200

Patentansprüche**1. Thiophenderivate der allgemeinen Formel I**

in der

X Fluor, Chlor, Brom, SO₂Y, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, OCH₂C₆H₅, OC₆H₁₁, OC₆H₅, OC₆H₄CH₃, OC₆H₄Cl, SH, SCH₃, SC₂H₅, SC₃H₇, SC₄H₉, SCH₂C₆H₅, SC₂H₄OH, SCH₂COOCH₃, SCH₂COOC₂H₅, SC₆H₁₁, SC₆H₅ oder SC₆H₄CH₃,

Y Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Chlor oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Amino,

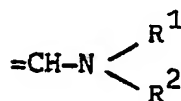
R Wasserstoff, C1- bis C4-Alkyl, Cl, Br, NO, NO₂, SO₃H, CHO, CN, CH₃CO, C₂H₅CO, C₆H₅CO, CH₃SO₂, C₂H₅SO₂, C₆H₅SO₂ oder ein Rest der Formel -CH=T, wobei T der Rest einer methylenaktiven Verbindung oder eines Amins ist,

R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,

R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus und
R¹ und R² zusammen ein Rest der Formel

5

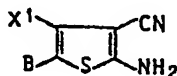


10

sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

15



in der

X¹ Chlor, Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy oder -Alkylthio, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Phenoxy oder Phenylthio und

20

B Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Formyl, Acetyl, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Cyan sind.

3. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Formyl sind.

25

4. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Cyan sind.

5. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Nitro sind.

30

6. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B Hydroxysulfonyl sind

7. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

35

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und B ein Rest der Formel CH=T ist, wobei T

40



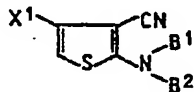
bedeutet und

Z Wasserstoff, Cyan, Carboxyl, Carbonester, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl oder Benzthiazolyl ist.

45

8. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

50



in der

B¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl-ethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl, Allyl, Benzyl, Phenylethyl oder Cyclohexyl,

55

B² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl-ethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl oder Allyl oder B¹ und B² zusammen mit dem Stickstoff Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino, N-Methylpiperazino oder N-B-hydroxyethylpiperazino sind und

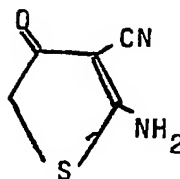
X¹ die für Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

60

9. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Diazo- oder Kupplungskomponenten.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel

65



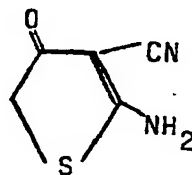
5

10 dadurch gekennzeichnet, daß man Malonsäuredinitril mit Chloracetylchlorid umsetzt und anschließend mit einem Sulfid reagieren läßt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem Lösungsmittel vornimmt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Base zusetzt.

15 13. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel



20

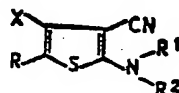
25 dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Cyan-3-alkoxycrotonsäurenitril mit Schwefel abgebenden Verbindungen umsetzt und das Produkt entalkyliert.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem Lösungsmittel vornimmt.

30 15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Base zusetzt.

Claims

35 1. A thiophene derivative of the formula I



40

where

X is fluorine, chlorine, bromine, SO₂Y, OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, OCH₂C₆H₅, OC₆H₁₁, OC₆H₅, OC₆H₄CH₃, OC₆H₄Cl, SH, SCH₃, SC₂H₅, SC₃H₇, SC₄H₉, SCH₂C₆H₅, SC₂H₄OH, SCH₂COOCH₃, SCH₂COOC₂H₅, SC₆H₁₁, SC₆H₅ oder SC₆H₄CH₃,

45

Y is alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, chlorine or unsubstituted or substituted hydroxyl or amino,

R is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, Cl, Br, NO, NO₂, SO₃H, CHO, CN, CH₃CO, C₂H₅CO, C₆H₅CO, CH₃SO₂, C₂H₅SO₂, C₆H₅SO₂ or a radical of the formula -CH=T in which T is a radical of a methylene-active compound or of an amine, and

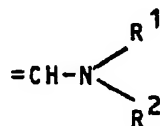
50

R¹ is hydrogen, acyl or unsubstituted or substituted alkyl, cycloalkyl or alkenyl and

R² is hydrogen or unsubstituted or substituted alkyl or alkenyl, or

R¹ and R² together with the nitrogen form a saturated heterocyclic structure, and

R¹ and R² together form a radical of the formula

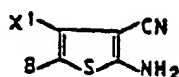


55

60

2. A compound as claimed in claim 1, of the formula

65



5 where

X¹ is chlorine, hydroxyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, methylsulfonyl, phenylsulfonyl, hydroxysulfonyl, phenoxy or phenylthio and

B is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, formyl, acetyl, nitro, hydroxysulfonyl or cyano.

10 3. A compound of the formula in claim 2, wherein

X¹ is chlorine, methoxy, ethoxy, phenylthio, methylsulfonyl or phenylsulfonyl and B is formyl.

4. A compound of the formula in claim 2, wherein

X¹ is chlorine, methoxy, ethoxy, phenylthio, methylsulfonyl or phenylsulfonyl and B is cyano.

15 5. A compound of the formula in claim 2, wherein

X¹ is chlorine, methoxy, ethoxy, phenylthio, methylsulfonyl or phenylsulfonyl and B is nitro.

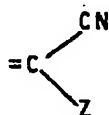
6. A compound of the formula in claim 2, wherein

20 X¹ is chlorine, methoxy, ethoxy, phenylthio, methylsulfonyl or phenylsulfonyl and B is hydroxysulfonyl.

7. A compound of the formula in claim 2, wherein

X¹ is chlorine, methoxy, ethoxy, phenylthio, methylsulfonyl or phenylsulfonyl and B is a radical of the formula -CH=T, where T is

25

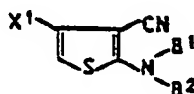


30

and

Z is hydrogen, cyano, carboxyl, a carboxylic ester group, unsubstituted or substituted carbamoyl, benzimidazolyl, benzoxazolyl or benzothiazolyl.

35 8. A compound as claimed in claim 1, of the formula



40

where

B¹ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₂- or C₃-hydroxyalkyl, cyanoethyl, C₁-C₄-alkoxycarbonylethyl, C₁-C₄-alkanoyloxyethyl, allyl, benzyl, phenylethyl or cyclohexyl,

45 B² is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₂- or C₃-hydroxyalkyl, cyanoethyl, C₁-C₄-alkoxycarbonylethyl, C₁-C₄-alkanoyloxyethyl or allyl, or

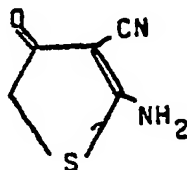
B¹ and B² together with the nitrogen form pyrrolidino, piperidino, morpholino, piperazino, N-methyl-piperazino or N-β-hydroxyethylpiperazino, and

X¹ has the meanings stated for claim 2.

50 9. Use of the compound as claimed in claim 1 as a diazo or coupling component.

10. A process for preparing a compound of the formula

55



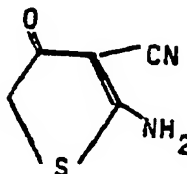
60

which comprises reacting malonodinitrile with chloroacetyl chloride and reacting the product with a sulfide.

11. A process as claimed in claim 10, wherein the reaction is carried out in a solvent.

65 12. A process as claimed in claim 10, wherein a base is added.

13. A process for preparing a compound of the formula



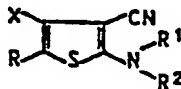
which comprises reacting a 2-cyano-3-alkoxycrotononitrile with a sulfur donor and dealkylating the product.

14. A process as claimed in claim 13, wherein the reaction is carried out in a solvent.

15. A process as claimed in claim 13, wherein a base is added.

Revendications

1. Dérivés du thiophène de la formule générale I



dans laquelle

X représente un atome de fluor, de chlore, de brome, un radical SO_2Y , OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, OC_6H_{11} , OC_6H_5 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, SH, SCH_3 , SC_2H_5 , SC_3H_7 , SC_4H_9 , $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{SCH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, SC_6H_{11} , SC_6H_5 ou $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$,

Y représente un radical alkyle, alcényle, cycloalkyle, aralkyle, aryle, un atome de chlore, ou un radical amino ou hydroxyle éventuellement substitué,

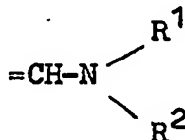
R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_4 Cl, Br, NO, NO_2 , SO_3H , CHO, CN, CH_3CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, CH_3SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, ou un reste de la formule $-\text{CH}=\text{T}$ dans laquelle T représente le reste d'un composé à radical méthylène actif ou d'une amine,

R^1 représente un atome d'hydrogène, un radical acyle, ou un radical alcényle, cycloalkyle ou alkyle, éventuellement substitué,

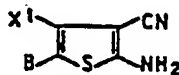
R^2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alcényle ou alkyle, éventuellement substitué,

R^1 et R^2 représentent, ensemble avec l'atome d'azote, un hétérocycle saturé et

R^1 et R^2 représentent, ensemble, un reste de la formule



2. Composés suivant la revendication 1, répondant à la formule



dans laquelle

X^1 représente un atome de chlore, un radical hydroxyle, alkylthio ou alcoxy, en C_1 à C_4 , méthylsulfonyl, phénylsulfonyl, hydroxysulfonyl, phénoxy ou phénylthio et

B représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , formyle, acétyle, nitro, hydroxysulfonyl ou cyano.

3. Composé répondant à la formule indiquée dans la revendication 2, caractérisé en ce que

X^1 représente un atome de chlore, un radical méthoxy, éthoxy, phénylthio, méthylsulfonyl ou phénylsulfonyl et

B représente le radical formyle.

4. Composé répondant à la formule indiquée dans la revendication 2, caractérisé en ce que

X^1 représente un atome de chlore, un radical méthoxy, éthoxy, phénylthio, méthylsulfonyl ou phényl-

sulfonyle et

B représente le radical cyano.

5. Composé répondant à la formule indiquée dans la revendication 2, caractérisé en ce que

X¹ représente un atome de chlore, un radical méthoxy, éthoxy, phénylthio, méthylsulfonyle ou phényl-

sulfonyle et

B représente le radical nitro.

6. Composé répondant à la formule indiquée dans la revendication 2, caractérisé en ce que

X¹ représente un atome de chlore, un radical méthoxy, éthoxy, phénylthio, méthylsulfonyle ou phényl-

sulfonyle et

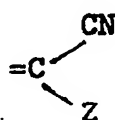
B représente le radical hydroxysulfonyle.

7. Composé répondant à la formule indiquée dans la revendication 2, caractérisé en ce que

X¹ représente un atome de chlore, un radical méthoxy, éthoxy, phénylthio, méthylsulfonyle ou phényl-

sulfonyle et

B représente un reste de la formule -CH=T, dans laquelle T représente un groupe

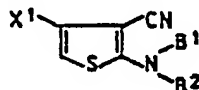


et

Z représente un atome d'hydrogène, un radical cyano, carboxyle, ester carboxylique, benzothiazoly-

le, benzoxazolylo, benzimidazolylo, carbamoylo, éventuellement substitués.

8. Composé suivant la revendication 1, répondant à la formule



dans laquelle

B¹ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₄, hydroxyalkyle en C₂ ou C₃, cyan-

éthyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyléthyle, alcanoyl(C₁-C₄)oxéthyle, allyle, benzyle, phényléthyle ou cyclo-

B² représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₄, hydroxyalkyle en C₂ ou C₃, cyan-

éthyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyléthyle, alcanoyl(C₁-C₄)oxéthyle, ou allyle ou bien

B¹ et B² forment, ensemble avec l'atome d'azote, un radical pyrrolidino, pipéridino, morpholino, pipéraz-

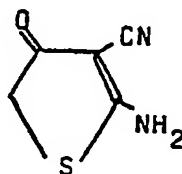
ino, N-méthylpipérazino ou N-β-hydroxyéthylpipérazino et

X¹ possède les significations qui lui ont été attribuées dans la revendication 2.

9. Utilisation des composés suivant la revendication 1, à titre de composants diazoïques ou de copula-

tion.

10. Procédé de préparation du composé de la formule



caractérisé en ce que l'on fait réagir le dinitrile de l'acide malonique sur le chlorure de chloracétyle et on

poursuit ensuite la réaction avec un sulfure.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'on entreprend la réaction dans un sol-

vant.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'on ajoute une base.

13. Procédé de préparation du composé de la formule